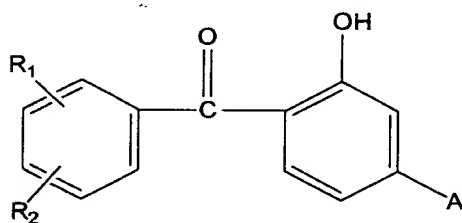


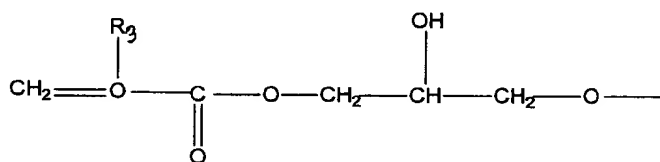
Japanese Patent Application No. 57-386/1976

What is claimed is:

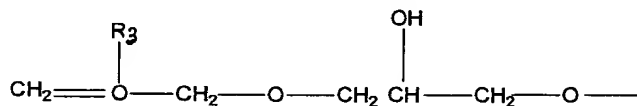
A method of graft-polymerizing a molded product of aromatic polyester characterized in that, in graft-polymerizing a hydrophilic vinyl compound with the molded product of aromatic polyester, a 2-hydroxybenzophenone derivative represented by the general formula:



(where, in the formula, R₁ represents a hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxyl group, an amino group, a carboxyl group, an alkoxy group, or an alkyl group; R₂ represents a hydrogen atom, a hydroxyl group, an alkoxy group, or an alkyl group; and A represents an acryloyloxy group, methacryloyloxy group, a vinylsulfonic group, or a group represented by the general formula:



or a group represented by the general formula:



wherein R₃ represents a hydrogen atom or methyl group) is graft-copolymerized in an amount of from 0.1 to 30 wt% with respect to the hydrophilic vinyl compound.

⑫ 特 許 公 報 (B2) 昭57-386

⑬ Int.Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭⑮公告 昭和57年(1982)1月6日

D 06 M 13/00

C 08 J 7/16

C 08 F 283/02

7107-4L

7415-4F

7167-4J

発明の数 1

(全6頁)

1

2

⑯芳香族ポリエステル成型品のグラフト重合方法

発明の詳細な説明

⑰特 願 昭49-122135

⑱出 願 昭49(1974)10月22日

公 開 昭51-49988

⑲昭51(1976)4月30日

⑳発 明 者 太口正勝

大津市本堅田町1300番地の1

㉑発 明 者 井桁規矩二

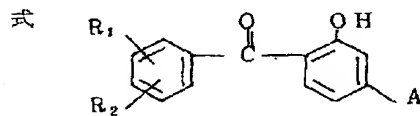
大津市本堅田町1300番地の1

㉒出 願 人 東洋紡績株式会社

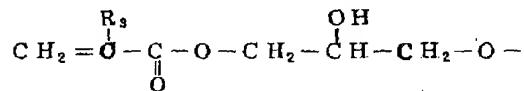
大阪市北区堂島浜二丁目2番8号

㉓特許請求の範囲

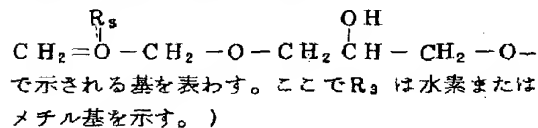
1 芳香族ポリエステル成型品に、親水性ビニル化合物をグラフト重合するにあたり、一般式



(但し、式中R₁は水素、ハロゲン、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アルキル基を、R₂は水素、水酸基、アルコキシ基、アルキル基、Aはアクリロイロキシ基、メタクリロイキシ基、ビニルスルホン基、あるいは一般式



で示される基、または一般式



で表わされる2-ヒドロキシベンゾフェノン誘導体を、親水性ビニル化合物に対し0.1~30重量%共グラフト重合させることを特徴とする芳香族ポリエステル成型品のグラフト重合方法。

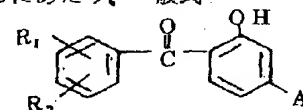
5 しくは、該グラフト重合にあたり、紫外線吸収能力のある2-ヒドロキシベンゾフェノン誘導体を共グラフト重合することによりグラフト物の耐光性を改良する方法に関する。

10 芳香族ポリエステル成型品は一般にすぐれた機械的特性を有するが、反面、その疎水性のゆえに帯電し易く、油性汚れが落ちにくいなどのほか吸水、吸湿性がほとんどないため衣料とした場合に蒸し暑い、べたつくなどの欠点を有する。

これら欠点を改良するために芳香族ポリエステル成型品に親水性ビニル化合物をグラフト重合する方法が提案されているが、グラフト物を日光に露光したときグラフトによつて付与された親水性、帯電防止性、防汚性などが低下したり、成型物自身が劣化もしくは変色し易いという欠点を生じる。20 更に分散染料などで染色した場合、耐光堅牢度が著しく低下するという致命的の欠点を生じる。

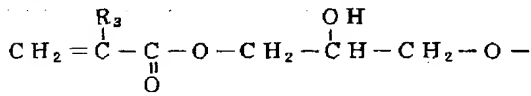
従来、ポリエステル繊維に親水性ビニル化合物をグラフト重合して得られるグラフト繊維染色物の耐光堅牢度を改良するため、たとえばヒンダードフェノールのようなラジカル捕捉剤の分散液で後処理する方法も提案されているが、特定の化合物を用いた場合を除いて、その耐光性改良の効果はきわめて小さく、実用上満足できる製品はなお得られていない。

30 本発明者らはかかる困難を克服し、上記グラフト物の耐光性を改良するべく鋭意研究の結果、本発明に到着した。すなわち、本発明は芳香族ポリエステル成型品に、親水性ビニル化合物をグラフト重合するにあたり、一般式

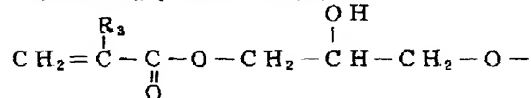


3

(式中、 R_1 は水素、ハロゲン、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アルキル基を、 R_2 は水素、水酸基、アルコキシ基、アルキル基を、 A はアクリロイロキシ基、メタクリロイロキシ基、ビニルスルホン基、あるいは一般式



で示される基、または一般式



で示される基を表わす。ここで R_3 は水素またはメチル基を意味する。)

で表わされる 2-ヒドロキシベンゾフェノン誘導体を、親水性ビニル化合物に対し 0.1~30 重量 % 共グラフト重合させることを特徴とする芳香族ポリエステル成型品のグラフト重合方法である。

本発明の方法によるときはグラフトによつて付与された親水性、帯電防止性、防汚性などの耐光性が改良されると共に、成型品自身の劣化もしくは黄変が防止でき、更に染色された成型物の光退色堅牢度が著しく向上し、ポリエステルのグラフト重合による親水加工の実用化を可能にしたものである。

一般に知られているように地上に到達する太陽光線には 290 mμ を下限の波長とする紫外線が含まれているが、この領域の光エネルギーにより、芳香族ポリエステルをはじめとする多くの有機化合物は程度の差こそあれ光劣化を起こす。そして芳香族ポリエステルに親水性ビニル化合物をグラフト重合するときさらに光劣化が促進されるようになり、結果として、染色物の耐光堅牢度をも著しく低下させる。この原因については充分明らかではないが、主として親水性グラフトポリマーに由来する含有水分や、導入されたカルボキシ基などの官能基による活性化によつてポリエステル鎖の光劣化が促進されることにあると考えられる。本発明に用いられる上記 2-ヒドロキシベンゾフェノン誘導体は、共グラフト重合によつて芳香族ポリエステル基質中に有効に分布させることにより、その紫外線吸収能力を効果的に発揮させて紫外線の光エネルギーを熱エネルギーに変換し、光劣化反応を抑制してグラフト成型品の耐光性を向

4

上させるものと考えられる。これに対し、グラフト共重合できる官能性基をもたない一般の紫外線吸収剤によつて処理した親水性グラフト成型品は、限られた一部の紫外線吸収剤を除くと実質的に耐光性は向上せず、たとえ耐光性が向上できるものでも前記 2-ヒドロキシベンゾフェノン誘導体を共グラフト重合したものに比べて、その効果が小さく、かつ耐洗滌性に欠けるのである。一方本発明における上記 2-ヒドロキシベンゾフェノン誘導体は共グラフト重合により、耐洗滌性が改良されてより一層の耐光性向上が達成されるものである。

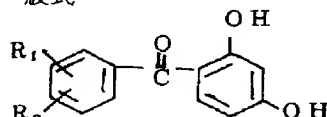
本発明における芳香族ポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレートイソフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレートパラオキシエトキシベンゾエート、あるいはナフタリンジカルボン酸とエチレングリコールからなるポリエステルなどがあげられ、その成型品としてはトウ、糸、編物、織物、不織布、合成紙、フィルムなどがあげられるが、これらに限定されるものではない。

上記の芳香族ポリエステル成型品にグラフト重合させる親水性ビニル化合物としては、分子中にカルボキシ基、アミド基、ポリエーテル基、水酸基、アミノ基、スルホン基、ホスホン基などの親水性基を有するビニル化合物があげられるが、具体的にはアクリル酸、メタクリル酸、マイレン酸、フマル酸、イタコン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、ビニルピロリドン、ポリエチレングリコールのモノまたはジアクリレート、ポリエチレングリコールのモノまたはジメタクリレート、N-メチロールアクリルアミド、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ビニルピリジン、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、ビニルホスホン酸などが例示される。これらは単独または 2 種以上の混合物としてグラフト重合に供されるが、特にアクリル酸および/またはメタクリル酸を主成分とするモノマー混合物がグラフト効率、親水性能の点から好ましく、さらにアクリル酸とメタクリル酸とがモル比で 1 対 2 から 2 対 1 の混合物がグラフト効率、親水性および操業性の点からすぐれた組成である。なお芳香族ポリエステル成型品の機械的特性を実質的に損なうことなく、

5

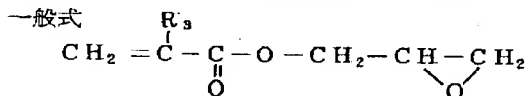
効果的に親水性成型品に改質するためには、上記の親水性ビニル化合物のグラフト率は3~30%、とくに5~20%にすることが好ましい。

本発明においては、芳香族ポリエステルに上記の親水性ビニル化合物をグラフト重合するにあたり、上記の一般式で示される2-ヒドロキシベンゾフェノン誘導体を親水性ビニル化合物に対し0.1~30重量%、共グラフト重合するのであるが、この2-ヒドロキシベンゾフェノン誘導体は、たとえば一般式

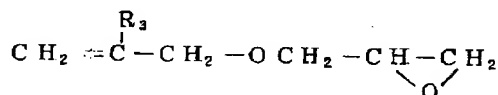


(式中R₁は水素、ハロゲン、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アルキル基を、R₂は水素、水酸基、アルコキシ基、アルキル基を表わす。)

で示される2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン誘導体を、アクリル酸クロリドあるいはメタクリル酸クロリドなどと塩基性媒体中で反応させるか、



もしくは



(式中R₃は水素またはメチル基を表わす。)で示されるグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、もしくはアリルグリシジルエーテル、メタリルグリシジルエーテルなどと、エポキシ基の開環付加反応用触媒のもとに反応させるなどの方法によつて合成することができる。

上記の2-ヒドロキシベンゾフェノン誘導体の使用量は、上記親水性ビニル化合物に対して0.135~30重量%であり、また成型品に対して0.03~50重量%が好ましい。使用量が0.1重量%以下の場合には目的とする耐光性が得られず、また30重量%以上の場合には親水性能の低下が生じる。

なお目的とする親水性、耐光性を損なわない範囲内でスチレン、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、アクリロニトリル、ビニルクロリド、その他の疎水性ビニル化合物がグラフト重

6

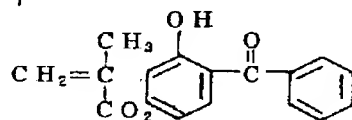
合にあたり併用できるのはもちろんである。

グラフト重合する方法としては、電離性放射線を照射する方法、イオン放電による方法、熱酸化やオゾン酸化による方法、ラジカル重合開始触媒を用いる方法、あるいは無触媒でグラフト重合する方法などのいずれの方法を用いてもよく、特に限定するものではない。

本発明の方法により、上記の2-ヒドロキシベンゾフェノン誘導体を共にグラフト重合したグラフト物は、上記誘導体を共グラフト重合しないものに比べて耐光性が著しく向上し、実用面での大きな利点をもたらすのである。以下、実施例により本発明を具体的に説明する。実施例中の部および%はすべて重量部および重量%を意味し、%owfは繊維重量に対するパーセンテージを示すものである。

実施例 1

ポリエチレンテレフタレート(75d/24f)加工糸編地(目付130g/m²)を、ベンゾイルパーオキサイド1部、モノクロルベンゼン6部、ノイゲンET・160(第一工業製薬社製乳化剤)4部、水1000部よりなる分散液中に80℃で30分間浸漬処理したのち、アクリル酸とメタクリル酸の等部からなるモノマー混合液2.5部、3-ヒドロキシ-4-ベンゾイルフェニルメタクリレート



所定量およびノイゲンET・180(第一工業製薬社製乳化剤)0.2部、水97.5部よりなる重合液に浸漬して、ゆるやかな沸騰還流下に1時間、振盪処理した。得られたグラフト物をアセトンに1昼夜浸漬し、ついで沸騰水により3時間処理してホモポリマーの抽出を行なった後、乾燥、巾出しセット(170℃、1分間)した。かくして得られたグラフト物を、レゾリンブルーFBL(バイエル社製分散染料)1%owf、デイスパーTL(明成化学社製分散剤)0.1%よりなる水分散液により、浴比1対100で120℃、1時間染色し、ついでノイゲンHC(第一工業社製洗浄剤)0.2%、炭酸ソーダ0.2%よりなる水溶液により、浴比1対75で80℃、30分間ソーピングした後、水洗、乾燥、巾出しセット(170℃、1分

7

8

間)した。得られたグラフト染色布をJIS規格に測定し第1表に示したが、表から親水性モノマーL0842-1971の方法に準じて露光試験し、耐光堅牢度を測定した。この結果を表1に示すが、本発明の方法によりすぐれた耐光堅牢度が得られることがわかる。また処理布のウイツキング性を*5

表-1

No.	3-ヒドロキシ-4-ベンゾイル-フェニルメタクリレート [*] の重合液中における量(部)	*1) グラフト率(%)	耐光堅牢度(級)	*2) ウイツキング性(秒)	
				染上り	洗濯*3) 5回
1	0(コントロール)	15.5	2	1	10
2	0.1	15.9	3	1	10
3	0.2	17.1	3~4	1	10
4	0.3	18.6	5	1	15
5	0.5	21.3	5	2	20
6	1.0	24.5	5~6	10	100

(*1)

$$\text{グラフト率}(\%) = \frac{(\text{グラフト・抽出後の重量}) - (\text{初期重量})}{\text{初期重量}} \times 100$$

(*2)

水滴消滅時間(秒)

(*3)

0.1%中性洗剤水溶液を用い、家庭用洗濯機で40℃、10分間洗濯した後、10分間水洗。

実施例 2

実施例1の表-1中、No.1に示したアクリル酸/メタクリル酸の15.5%グラフト-ポリエチレンテレフタレート編地を、微粉碎した(a)2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、(b)(2-ヒドロキシエチル)サリチレート、(c)2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミル-フェニル)ベンゾトリアゾールのいずれか1種の3%owfと、スミカロンレッドE-FBL(住友化学社製分散染料)1%owf、デイスパーTL0.1%とからなる水分散液により浴比1対100で120℃、1時間染色処理した(比較例)。一方これとは別に実施例1の表-1中、No.4に示した3-ヒ

30-ヒドロキシ-4-ベンゾイル-フェニルメタクリレート0.3部を用いて共グラフト重合した、全グラフト率18.6%のグラフト-ポリエチレンテレフタレート編地を、スミカロンレッドE-FBL1%owfとデイスパーTL0.1%の水分散液により、浴比1対100で120℃、1時間染色した(本発明)。これらグラフト染色物を、いずれも実施例1同様にソーピング、水洗、乾燥、巾出しセットした後、露光試験して、各々の耐光堅牢度を測定し表-2の結果を得た。この結果から、本発明の方法がとくにすぐれていることがわかる。

表-2

No		耐 光 剤	耐光堅牢度(級)
1	コントロール	なし	2~3
2	本 発 明	3-ヒドロキシ-4-ベンゾイル-フェニルメタクリレート $\left(\text{CH}_2 = \underset{\text{COO}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_5 \right)$ 共グラフト	5~6
3	比 較 例	2-ヒドロキシ-4-n-オクトキベンゾフェノン $\left(\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) - \text{OC}_8\text{H}_{17} \right)$ 染色同時後処理	3
4	"	2-ヒドロキシエチル)サリチレート $\left(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) - \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \right)$ 染色同時後処理	2~3
5	"	2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-t-アミル-フェニル)ベンゾトリアゾール $\left(\text{C}_6\text{H}_4 - \text{N} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2(\text{t-amy})_2 \right)$ 染色同時後処理	4

実施例 3

実施例1で用いたものと同じポリエチレンテレフタレート加工糸織地を、実施例1と同様にしてベンゾイルパーオキサイド/モノクロルベンゼンの水分散液で活性化処理したのち、アクリル酸とメタクリル酸の等部からなるモノマー混合液2.5部、グリニルメタクリレートと2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノンとの反応によつて得られた

30 コモノマー0.5部、およびノイゲンET・180(第一工業製薬社製)0.2部、水97.5部よりなる重合液に浸漬し、窒素雰囲気下に密封して100℃、1時間攪拌処理した。ついで、実施例1と同

19.2%のグラフト物を得た。また一方、グラフト重合液に、上記2-ヒドロキシベンゾフェノン誘導体を含まない系により、上記同様の条件下でグラフト重合して、グラフト率16.0%のグラフト物(比較例)を得た。これらのグラフト物を表-3中に示す、分散染料の1%owfとデイスパーTL(明成化学社製)0.1%よりなる水分散液により120℃、1時間染色し、以下ソーピング水洗、乾燥、巾出しセット、露光試験を実施例1と同様に行なつて表-3の結果を得た。その結果上記2-ヒドロキシベンゾフェノン誘導体を共グラフトすることにより、すぐれた耐光堅牢度をも

35 つた染色物を得ることができる。

表-3

No	染 料	耐光堅牢度(級)	
		2-ヒドロキシベンゾフェノンの共グラフトなし(コントロール)	2-ヒドロキシベンゾフェノンの共グラフトあり(本発明)
1	ミケトンポリエステルイエローYL(三井東圧)	3~4	6

11

12

No.	染料	耐光堅牢度(級)	
		2-ヒドロキシベンゾフェノンの共グラフトなし(コントロール)	2-ヒドロキシベンゾフェノンの共グラフトあり(本発明)
2	ミケトンポリエステルピンク(三井東圧)	2	5
3	ミケトンポリエステルGFL(三井東圧)	1	3~4

また 2-ヒドロキシベンゾフェノンを共グラフトした本発明の方法によつて親水性、帯電防止法、防汚性等の耐光性も著しく向上した。